

**ESTUDIO PARA LA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS PLANAS DE
POLIETILENO POR EL MÉTODO TIPS USANDO ACEITE DE PALMA COMO
SOLVENTE**

OSCAR MAURICIO TOBO NIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**ESTUDIO PARA LA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS PLANAS DE
POLIETILENO POR EL MÉTODO TIPS USANDO ACEITE DE PALMA COMO
SOLVENTE**

OSCAR MAURICIO TOBO NIÑO

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el Título de:
Ingeniero Químico**

Director:

**CARLOS JESÚS MUVDI NOVA
Ingeniero Químico, Ph.D., M.Sc.**

Co-Director:

**CHRISTIAN DAVID GARCÍA JIMÉNEZ
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

*Con mucho cariño para mis padres **Flor** y **Lino**, por brindarme siempre su afecto, cariño, comprensión y apoyo incondicional. Gracias por sus interminables enseñanzas y por inculcarme el deseo de alcanzar mis metas sin importar las adversidades. Este logro también es suyo.*

*A mi hermano **Jonathan**, por todas las experiencias vividas desde nuestra niñez, por brindarme su atención, su apoyo y por aconsejarme cuando lo he necesitado.*

*A **Julieth**, por cambiar mi mundo desde el momento en que entraste a mi vida. Has estado en los momentos difíciles para apoyarme, darme alientos y para aconsejarme. Gracias por confiarme tu amistad, tu confianza y tu amor. Te estaré inmensamente agradecido por formar parte de los momentos más especiales y felices que me han pasado y además, por hacerme una mejor persona.*

Oscar Mauricio Tobo Niño

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

A la **Universidad Industrial de Santander** por la formación académica brindada a través de la carrera.

Al **Doctor Carlos Jesús Muvdi Nova** por su enseñanza, apoyo, compromiso y dedicación en la realización de este proyecto.

Al **Ing. Christian David García Jiménez** por sus recomendaciones a lo largo de la elaboración de este proyecto.

Al **Centro de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Alimentos CICTA**, y a sus integrantes por el acogimiento y el apoyo brindado.

A mis **Padres** por su paciencia, confianza y apoyo incondicional durante mi formación Universitaria.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	18
2.1 DIAGRAMA METODOLÓGICO	18
2.2 MATERIALES, MÉTODOS DE EXPERIMENTACIÓN Y DE ANÁLISIS	20
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	25
3.1 DIAGRAMA DE FASES DE LA MEZCLA LDPE-ACEITE DE PALMA	25
3.2 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL POLÍMERO, CONCENTRACIÓN INICIAL DE POLÍMERO Y TEMPERATURA DEL BAÑO DE COAGULACIÓN EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA MEMBRANA	27
3.3 APLICACIÓN DE LAS MEMBRANAS EN LA TÉCNICA DESTILACIÓN CON MEMBRANAS	33
3.4 COSTOS POR ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE LDPE	35
4. CONCLUSIONES	37
5. RECOMENDACIONES	38
BIBLIOGRAFÍA	39
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de parámetros y resultados obtenidos en la concentración de soluciones acuosas de etanol de este proyecto con los reportados por Barón (2012)	34

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagramas de fase según la interacción polímero-solvente. (a) Interacción débil. (b) Interacción fuerte.	16
Figura 2. Diagrama metodológico.	18
Figura 3. Montaje para la elaboración de membranas planas.	21
Figura 4. Diagrama del piloto de destilación con membranas al vacío	22
Figura 5. Montaje prueba de permeabilidad de vapor de agua.	23
Figura 6. Montaje prueba de presión de intrusión.	24
Figura 7. Diagrama de fases de la mezcla LDPE-aceite de palma.	25
Figura 8. Curvas de cristalización (a) y curvas binodal (b) de las mezclas LDPE-AP elaboradas en este proyecto y de HDPE-AS y HDPE-DOP reportadas por Jeon y Kim (2007).	26
Figura 9. Imágenes MEB sección transversal membranas elaboradas en este proyecto. 500x.	27
Figura 10. Imágenes MEB sección transversal membranas elaboradas en este proyecto y membranas elaboradas a partir de mezclas HDPE-DOP y HDPE-AS de concentración de polímero del 40% p/p y velocidad de enfriamiento de 20 °C/min reportadas por Jeon y Kim (2007). Membranas 20% (p/p) 5 000x. Membranas 30% (p/p) 10 000x.	28
Figura 11. Tamaño de poro promedio de membrana vs. Temperatura baño de coagulación. (a) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #6. (b) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #12.	29
Figura 12. Espesor de membrana vs. Temperatura baño de coagulación. (a) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #6. (b) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #12.	31
Figura 13. Flux de vapor de agua permeado a través de la membrana vs. Temperatura baño de coagulación. (a) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #6. (b) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #12.	32

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Destilación con membranas.	45
Anexo B. Protocolo de elaboración de membranas planas de LDPE.	47

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO PARA LA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS PLANAS DE POLIETILENO POR EL MÉTODO TIPS USANDO ACEITE DE PALMA COMO SOLVENTE*.

AUTOR: OSCAR MAURICIO TOBO NIÑO**

PALABRAS CLAVE: Método TIPS, membranas planas de polietileno de baja densidad, aceite de palma, diagrama de fases, destilación con membranas.

DESCRIPCIÓN:

Las técnicas con membranas se han vuelto en una tecnología promisoría para aplicarse en procesos de separación y de concentración. Los principales productores de membranas se encuentran en Europa y Estados Unidos, de modo que su importación a países como Colombia implica costos adicionales y dependencia tecnológica. Es por esto, que este proyecto plantea el inicio de una línea orientada a la elaboración de membranas hidrófobas en Colombia utilizando materia prima nacional.

Se estudió el uso de aceite de palma (AP) como solvente novedoso para la elaboración de membranas planas de polietileno de baja densidad (LDPE) por medio del método TIPS. Se construyó el diagrama de fases de la mezcla LDPE-AP y adicionalmente, se estudió el efecto de la concentración de polímero (20 y 30%p/p), la temperatura de coagulación (0 y 25° C) y el tamaño de partícula del polímero (malla #12 y #6) sobre el tamaño de poro, el espesor, la permeabilidad de vapor de agua y la presión de intrusión de las membranas. Bajo las condiciones estudiadas, la concentración de polímero fue la única variable que influyó significativamente en las características evaluadas. Con el aumento de la concentración de polímero, el tamaño de poro y la permeabilidad de vapor de agua disminuyen (2,7 y 1,2 veces respectivamente), mientras que la presión de intrusión aumenta (>1,2 veces).

Se elaboraron membranas de espesor menor a 400 μm y tamaños de poro entre 2,3 y 0,8 μm . Las membranas de 0,8 μm fueron seleccionadas para concentrar soluciones acuosas de etanol y de jarabes de glucosa utilizando destilación con membranas. Se encontraron permeados de 0,0667 y de 0,0508 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente, en 2 h de experimentación. Adicionalmente, se encontró un factor de concentración de 2,1 en soluciones etanol-agua.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Carlos Jesús Muvdi Nova. Codirector: Ing. Christian David García Jiménez.

ABSTRACT

TITLE: FABRICATION OF POLYETHYLENE FLAT SHEET MEMBRANES VIA TIPS PROCESS USING PALM OIL AS DILUENT*.

AUTHOR: OSCAR MAURICIO TOBO NIÑO**

KEYWORDS: TIPS process, low density polyethylene flat sheet membranes, palm oil, phase diagram, membrane distillation.

DESCRIPTION:

Membrane techniques have become a promising technology to apply in separation and concentration processes. The main membrane manufacturers are located in Europe and U.S.A. It means that importing this technology to Colombia carries extra costs and technological dependency. Therefore, this paper proposes the beginning of a branch focuses in membrane fabrication by using Colombian materials.

The use of palm oil (PO) as a novel diluent to fabricate low density polyethylene (LDPE) flat sheet membranes via TIPS was studied. The phase diagram LDPE/PO was determined, and the effect of parameters such as polymer concentration (20, 30 %w/w), quenching temperature (0, 25° C) and polymer size (12, 6 mesh) on pore size, thickness, steam permeability and liquid entry pressure of the LDPE membranes were investigated. The unique parameter which significantly affected the membrane characteristics was polymer concentration. By an increase of polymer concentration, pore size and steam permeability decrease (2.7 and 1.2 times respectively), while liquid entry pressure increases (>1.2 times).

Membranes with >400 μm thickness and pore sizes between 2.3 and 0.8 μm were prepared. Membranes with 0.8 μm pore size were selected to concentrate ethanol-water solutions and glucose syrup-water solutions by membrane distillation technique. Membranes permeated 0.0667 and 0.0508 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ respectively in 2 h of experimentation. Moreover, a 2.1 concentration factor was found in ethanol-water solutions.

* Degree work

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Director: Ph.D. Carlos Jesús Muvdi Nova. Co-director: Eng. Christian David García Jiménez.

INTRODUCCIÓN

Las técnicas con membranas se han convertido en una tecnología de interés por su capacidad para concentrar y separar sustancias a temperatura ambiente. Esto evita la degradación de sustancias sensibles a la temperatura (University of Guelph) (Porter, 1990). Adicionalmente, el uso de estas técnicas ha logrado reducir el consumo energético en procesos de separación continuos y el requerimiento de aditivos, entre otros beneficios; lo que las hace competitivas frente a las técnicas convencionales (Porter, 1990) (Mulder, 1996) (Cui *et al.*, 2013).

Esta tecnología fue incorporada desde inicios de los años sesenta como una herramienta de laboratorio para posteriormente incorporarse exitosamente en aplicaciones a escala industrial (Pinnau *et al.*, 2000) (Baker, 2004); involucrándose en procesos industriales como: producción de agua potable a partir de agua de mar, purificación de efluentes y concentración de soluciones en la industria alimenticia, entre otros (Porter, 1990) (Mulder, 1996).

Una de las técnicas con membranas de gran interés es la destilación con membranas (MD). Ésta consiste en la separación de dos o más sustancias volátiles de una mezcla líquida por una diferencia en las presiones parciales de los componentes a cada lado de la membrana (Benavides y Guevara, 2010) (Barón, 2012) (para mayor información, dirigirse al Anexo A). Esta técnica está siendo estudiada por el Grupo de investigaciones CICTA–UIS en la separación de compuestos volátiles como etanol y agua.

La membrana se define como una barrera selectiva que permite el paso de ciertas sustancias (permeado) y restringe el paso de otras (retenido) (Porter, 1990). Sus características dependen principalmente de dos factores: el material seleccionado y el método de preparación de la membrana. El material brinda propiedades mecánicas, térmicas y químicas, determinando así la afinidad con los componentes a separar. El método de preparación condiciona la estructura de la

membrana, generando estructuras densas o porosas (Gozálvez, 1998) (Palacio, 1998).

Los principales productores de membranas se encuentran en Europa y Estados Unidos (Gozálvez, 1998), de modo que su importación a países latinoamericanos, entre ellos Colombia, implica costos adicionales y dependencia tecnológica a la hora de implementar procesos con membranas.

Este proyecto consideró la elaboración de membranas planas debido a que esta configuración es comúnmente empleada en estudios relacionados con este tema (Matsuyama, Kim y Lloyd, 2002) (Jeon y Kim, 2007) (Zhang *et al.*, 2008) (Zhang *et al.*, 2010) (Liu *et al.*, 2011) (Roh *et al.*, 2012) (Park y Kim, 2014).

En cuanto al material, éste debe poseer características hidrófobas para poder ser aplicado en MD. Es decir, la membrana debe impedir la filtración de líquidos a través de sus poros (Song *et al.*, 2012). El polietileno de baja densidad (LDPE) es un material hidrófobo con alta disponibilidad en el mercado nacional, producido por Ecopetrol (4 500-6 000 Ton/mes) (ECOPETROL). Adicionalmente, el polietileno (PE) es un polímero de fácil fabricación, buena estabilidad química (resistente a ácidos fuertes, bases fuertes, oxidantes suaves y agentes reductores), y es menos costoso que polímeros como: el politetrafluoretileno (7 veces) y el fluoruro de polivinilideno (43 veces) (Elyashevich *et al.*, 2005) (www.bove-ag.com). Por lo anterior, el LDPE fue escogido como el material de las membranas elaboradas.

El método más usado para la elaboración de membranas poliméricas porosas es el método TIPS (*Thermally Induced Phase Separation*). Este método es reproducible y permite controlar mejor la separación de fases (Mulder, 1996) (Matsuyama *et al.*, 1998) (Shang *et al.*, 2003) (Lin *et al.*, 2009). Por las razones anteriores, este método fue elegido para elaborar las membranas de PE.

El método TIPS consiste en disolver un polímero en un solvente a temperaturas elevadas para formar una mezcla homogénea, la cual luego de moldearse en la

forma deseada se enfría para inducir la separación de la mezcla en dos fases: una fase sólida (rica en polímero) que constituye la membrana, y una fase líquida (pobre en polímero) formadora de poros (Porter, 1990) (Mulder, 1996) (Gozálvez, 1998) (Palacio, 1998) (Pinnau *et al.*, 2000) (Sanguanruksa *et al.*, 2004) (Elyashevich *et al.*, 2005). La estructura porosa se obtiene luego de retirar el solvente de la membrana por medio de un agente extractor insoluble con el polímero (Mulder, 1996) (Caplan *et al.*, 1997) (Gozálvez, 1998) (Liang *et al.*, 2013).

En la elaboración de membranas planas de PE mediante el método TIPS se han determinado las siguientes variables que afectan las características finales de las membranas: peso molecular del polímero (Matsuyama *et al.*, 2003), composición polímero/solvente (Zhang *et al.*, 2008) y temperatura del baño de coagulación (Liu *et al.*, 2011). Asimismo, se han empleado como fluidos para el baño de coagulación aire y agua, siendo este último el más frecuente (Matsuyama *et al.*, 2003) (Zhang *et al.*, 2008) (Zhang *et al.*, 2010).

Cabe mencionar además, que en el método TIPS es importante analizar el comportamiento de la mezcla polímero-solvente por medio de un diagrama de fases. Éste brinda información del comportamiento de la mezcla durante la separación de fases; importante a la hora de explicar la morfología resultante de la membrana (Caplan *et al.*, 1997) (Yave *et al.*, 2005) (Liang *et al.*, 2013).

En la Figura 1 se muestran dos diagramas de fases teóricos (Temperatura vs. Concentración de polímero) formados por dos curvas: la curva binodal formada por los puntos de nube y la curva de cristalización formada por los puntos de cristalización. Estas curvas dividen el diagrama de fases en tres zonas: una zona donde la mezcla es homogénea, localizada encima de la curva binodal; una zona donde la mezcla deja de ser homogénea, localizada entre la curva binodal y la curva de cristalización; y una zona en la cual el polímero se solidifica, localizada debajo de la curva de cristalización (Pinnau *et al.*, 2000), (Mulder, 1996).

La ubicación de la curva binodal depende de la interacción del polímero con el solvente (solubilidad). Cuando la interacción es débil (Figura 1 (a)), parte de la curva binodal se ubica arriba de la curva de cristalización y la mezcla sufrirá una separación Líquido-Líquido (L-L) seguida por la cristalización del polímero. Cuando la interacción es fuerte (Figura 1 (b)), la curva binodal se ubica debajo de la curva de cristalización y la mezcla sufrirá una separación Sólido-Líquido (S-L) (Pinnau *et al.*, 2000) (Song *et al.*, 2012). En consecuencia, en una interacción débil se obtienen estructuras porosas en forma celular o de encajes (poros redondos interconectados), mientras que en una interacción fuerte se obtienen estructuras poco porosas en forma de esferas (cristales) (Liu *et al.*, 2011) (Song *et al.*, 2012).

Teniendo en cuenta lo anterior, el solvente juega un papel muy importante en el mecanismo de la separación de fases al determinar la morfología de la membrana (estructura y tamaño de poro) (Song *et al.*, 2012).

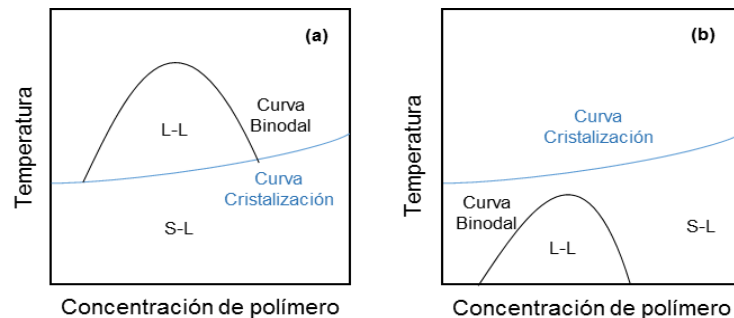


Figura 1. Diagramas de fase según la interacción polímero-solvente. (a) Interacción débil. (b) Interacción fuerte. Fuente: Autor.

En estudios previos involucrados con la elaboración de membranas de PE mediante el método TIPS, se han empleado los siguientes solventes: parafina líquida (Matsuyama *et al.*, 2003) (Liu *et al.*, 2011), di-isodeciltalato (DIDP) (Matsuyama *et al.*, 2003), di-octil ftalato (Jeon y Kim, 2007) (Zhang *et al.*, 2008) y difenil éter (Zhang *et al.*, 2010). Sin embargo, se han introducido otros solventes como aceite de soya (Kim *et al.*, 1995) (Jeon y Kim, 2007), aceite mineral (Matsuyama, Kim y Lloyd, 2002) y trietilol-pentano tri(2-etilhexanoato) (Park y Kim, 2014) por presentar menor toxicidad y menor costo que los tradicionales.

Este proyecto considera el uso aceite de palma como solvente por ser un aceite vegetal que presenta baja toxicidad y resiste temperaturas hasta 230 °C sin degradarse (Gunstone, 2002). Además, es de fácil adquisición en el país (producción > 1'000 000 Ton/año) (FEDEPALMA).

Una vez seleccionado el solvente, se debe escoger el agente extractor adecuado para removerlo y así obtener una membrana porosa. Matsuyama, Kim y Lloyd (2002) emplearon como agentes extractores sustancias como: pentano, hexano, heptano, ciclohexano y tolueno, entre otros, para remover solventes orgánicos. Este proyecto empleó hexano como agente extractor, por ser el más empleado en este tipo de trabajos (Matsuyama *et al.*, 2002) (Matsuyama, Kim, Lloyd, 2002) (Matsuyama *et al.*, 2003) (Gu *et al.*, 2006).

El estado del arte evidencia la poca o inexistente información sobre algunos aspectos que involucran el uso de aceites vegetales como solvente (e.g. aceite de palma) para la obtención de membranas de PE. Igualmente sucede con el estudio del tamaño de partícula del polímero como variable en el proceso de fabricación, la cual según pruebas preliminares mostró afectar la porosidad y el tamaño de poro de la membrana.

Es por esto, que este proyecto plantea estudiar el efecto del tamaño de partícula del polímero, la concentración de polímero en la mezcla polímero/solvente y la temperatura del baño de coagulación en las características de la membrana. Adicionalmente, se plantea analizar la aplicabilidad de las membranas elaboradas en la técnica MD. El conocimiento generado en este primer trabajo permite comenzar una línea de gran importancia orientada a la elaboración de membranas en Colombia a partir de materia prima nacional.

Este trabajo hace parte del proyecto Colciencias-UIS-Promiltec S.A.S. código 1102-5022-7720 titulado “Aumento de la productividad de jarabes de glucosa obtenidos a partir de hidrolizados de almidón de yuca”.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

2.1 DIAGRAMA METODOLÓGICO

En la Figura 2 se presenta el diagrama metodológico propuesto para este proyecto. En éste, aparece la información de entrada necesaria para cada una de las etapas, así como el resultado obtenido de cada una de ellas.

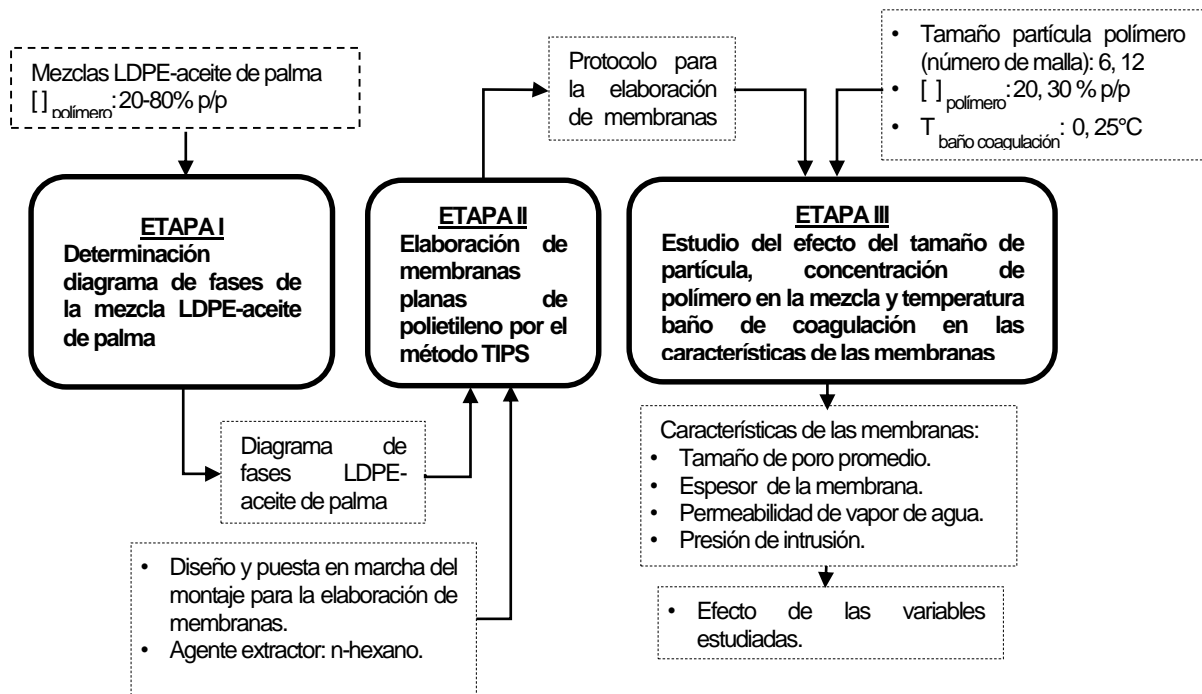


Figura 2. Diagrama metodológico. Fuente: Autor

Estas etapas se describen a continuación:

2.1.1 ETAPA I. Determinación diagrama de fases de la mezcla Polietileno-Aceite de palma: Se determinaron los puntos de nube y puntos de cristalización de la mezcla LDPE-Aceite de Palma (AP) para la elaboración del diagrama de fases. Para su obtención, se prepararon mezclas de concentración de polímero dentro del rango 20-80 (%p/p) (rango en el cual se obtuvieron muestras homogéneas). A partir del diagrama obtenido se estableció el mecanismo de separación de fases de la mezcla.

2.1.2 ETAPA II. Elaboración de membranas planas de polietileno por el método TIPS: Un montaje para la elaboración de membranas planas fue diseñado y puesto en marcha junto con un tanque de mezcla para la homogenización de la mezcla. Estos equipos se describen con detalle en la sección de materiales, métodos de experimentación y de análisis.

Se elaboraron membranas a partir de mezclas dentro del rango de concentración de polímero 20-50 (%p/p) y temperaturas de baño de coagulación de 0 y 25 °C (Matsuyama *et al.*, 1998) (Gu *et al.*, 2006) (Lin *et al.*, 2009). Cabe mencionar que se presentaron dificultades en la manipulación de mezclas de concentraciones de polímero superiores al 50% (p/p)

Con lo anterior, se estableció un protocolo para la obtención de membranas planas aplicando el método TIPS.

2.1.3 ETAPA III. Estudio del efecto del tamaño de partícula del polímero, concentración de polímero en la mezcla y temperatura baño de coagulación en las características de las membranas: Con base en el protocolo establecido, se elaboraron membranas con las siguientes especificaciones:

- Tamaño de partícula del polímero: se realizó por medio de una distribución de tamaños por medio de tamices, seleccionándose 2 mallas (malla #6 y malla #12)
- Concentración de polímero en la mezcla (% p/p): 20 y 30. Valores reportados para la elaboración de membranas comerciales (Palacio, 1998).
- Temperatura del baño de coagulación (°C): 0 y 25, valores reportados en la literatura (Matsuyama *et al.*, 1998) (Gu *et al.*, 2006) (Lin *et al.*, 2009).

Para el diseño de experimentos se escogió un diseño factorial 2^k (k= número de variables) para un total de 16 experimentos (duplicados incluidos). Para determinar las características finales de las membranas, se realizaron análisis por

microscopía electrónica de barrido (MEB), pruebas de permeabilidad de vapor de agua y presión de intrusión.

2.2 MATERIALES, MÉTODOS DE EXPERIMENTACIÓN Y DE ANÁLISIS

2.2.1 Materiales: En este proyecto se utilizó polietileno de baja densidad (LDPE) proporcionado por CARLIXPLAST Ltda, aceite palma suministrado por Oleoflores S.A. y n-hexano para análisis marca MERCK®. Adicionalmente, se empleó jarabe de glucosa 55°Brix suministrado por PROMITEC SANTANDER S.A.S. y etanol industrial al 96% suministrado por SUQUIN Ltda.

2.2.2 Preparación de muestras homogéneas de polímero-solvente: Se prepararon muestras de 20 g a distintas composiciones LDPE/AP, con la ayuda de recipientes de aluminio (utilizados para la mezcla) y una mufla a 200°C (Liu *et al.*, 2011) (Matsuyama *et al.*, 2003). Adicionalmente, se aplicó agitación manual a cada mezcla a intervalos de 10 min hasta su completa homogenización. Posteriormente, los recipientes fueron retirados de la mufla y enfriados a temperatura ambiente para solidificar la muestra.

2.2.3 Prueba para la determinación de puntos de nube: Las muestras elaboradas fueron sometidas a calentamiento en mufla a 200°C para su total homogenización. A continuación, se redujo gradualmente la temperatura hasta detectar de manera visual la aparición de turbidez (comienzo de la separación de fases). Las pruebas se hicieron por duplicado.

2.2.4 Prueba calorimétrica para la determinación de puntos de cristalización: Se realizó a través de análisis DSC (Calorimetría diferencial de barrido) con el equipo DSC-2010 (TA Instrument) de la Esc. Ing. Química/UIS. 10 mg de cada mezcla fue sometida a temperaturas dentro del rango 25-200°C, a razón de 10°C/min. El

punto de cristalización correspondió a la temperatura en la cual aparece el pico exotérmico durante el enfriamiento de la mezcla (Matsuyama *et al.*, 1998) (Matsuyama *et al.*, 2002) (Matsuyama *et al.*, 2003) (Gu *et al.*, 2006) (Yin *et al.*, 2007) (Lin *et al.*, 2009). Las pruebas se hicieron por duplicado.

2.2.5 Montaje para la elaboración de membranas planas: En la Figura 3 se muestra el montaje utilizado para la elaboración de las membranas, el cual fue diseñado y elaborado durante este trabajo de grado. Está compuesto por una placa-soporte de aluminio que tiene unos sumideros para recibir el exceso de mezcla polímero-solvente. Además, posee un espacio en el cual se ensambla el molde rectangular de aluminio (200 x 150 x 1 mm) donde se deposita la mezcla. Este molde posee adicionalmente un mecanizado en la base, en forma de canales, con el fin de favorecer la transferencia de calor. Una placa selladora (200 x 150 x 5 mm), a la cual se le ejerce presión, permite cerrar el molde, de modo que la mezcla permanezca cubierta, se elimine el exceso de mezcla y se obtengan membranas de espesor menor a 400 μm .

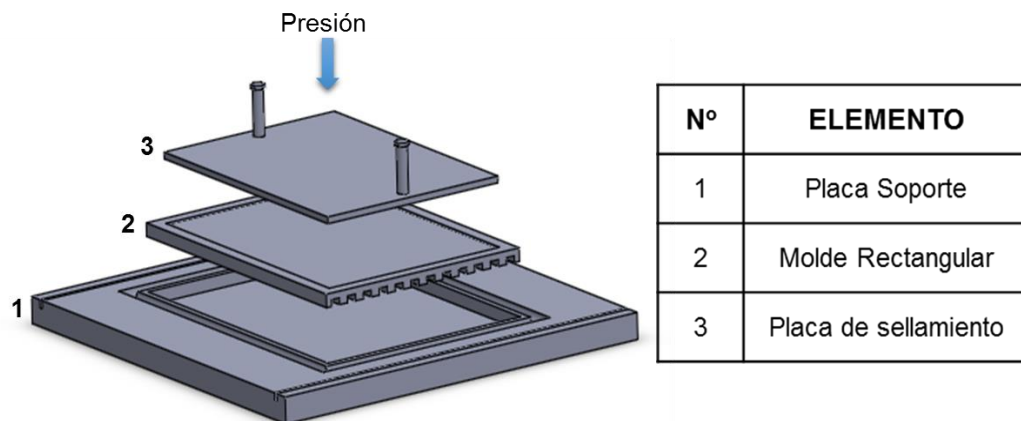


Figura 3. Montaje para la elaboración de membranas planas. Fuente: Autor.

- Protocolo de elaboración de membranas planas: A continuación se presenta un resumen del protocolo definido a través de pruebas preliminares (si desea conocer

el protocolo completo, remontarse al Anexo B): a) Calentar la mezcla LDPE-AP de composición conocida a una temperatura de 170 °C y agitar durante 12 h para su homogenización. b) Depositar una cantidad de la mezcla en el montaje descrito anteriormente (Figura 3), el cual debe estar a 170 °C. c) Aplicar un choque térmico a la mezcla para que ésta se solidifique. d) Extraer el aceite contenido en la membrana con hexano. d) Secar la membrana a 50 °C y almacenar en desecador.

2.2.6 Piloto de destilación con membranas al vacío: Este piloto sirvió para la realización de pruebas de aplicación de las membranas elaboradas. El diagrama de este piloto se muestra en la Figura 4 (piloto diseñado por Barón (2012)). La solución a tratar se alimenta al módulo membranario (diámetro efectivo: 3,45 cm), por medio de una bomba peristáltica, a 0,6 gpm desde un tanque de alimentación que posee agitación magnética y control de temperatura *feedback*. El permeado (fase vapor) es dirigido hacia el condensador por medio de una bomba de vacío y es acumulado en una trampa acoplada al condensador.

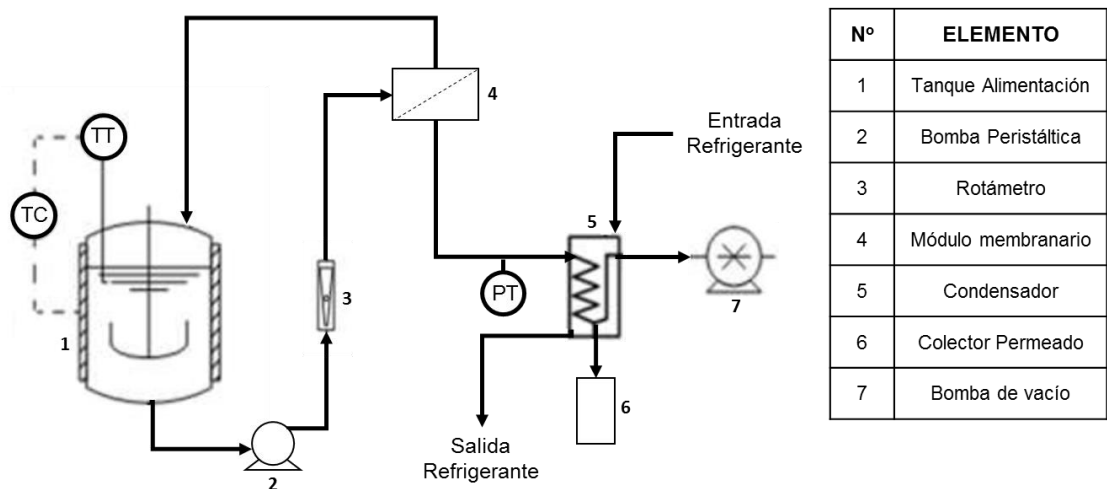


Figura 4. Diagrama del piloto de destilación con membranas al vacío. Fuente: Autor.

2.2.7 Métodos de caracterización: Para la caracterización de las membranas elaboradas en este proyecto se aplicaron los siguientes métodos experimentales:

- Microscopía electrónica de barrido (MEB): Se tomaron muestras de una membrana por cada formulación realizada para determinar su aspecto interno, tamaño promedio de poro y espesor. Esto se llevó a cabo por medio de un equipo de microscopía (QUANTA FEG 650) con voltaje acelerado de 10 KV. Este equipo se encuentra ubicado en el edificio de investigación UIS/Guatiguará. El tamaño promedio de poro de cada membrana se tomó a partir del promedio del diámetro de 30 poros seleccionados aleatoriamente a lo ancho de la sección transversal. El espesor de cada membrana se tomó como el promedio de 3 mediciones de espesor a lo largo de la sección transversal.

- Permeabilidad de vapor de agua: Las membranas fueron depositadas en el sistema que se muestra en la Figura 4 (diseñado por Gutiérrez y Morales (2013)). Este sistema consta de dos celdas en acero inoxidable de igual volumen ($1591,2 \text{ cm}^3$) comunicados entre sí por un orificio de $19,63 \text{ cm}^2$ de área. En la celda del permeado se utilizó sílice para reducir su humedad (humedad relativa $<23\%$), y en la celda del alimento se introdujo agua destilada para que ésta sea saturada con vapor de agua. Se tomaron medidas cada 15 min de humedad relativa y temperatura de bulbo seco para ambas celdas con ayuda de un termohigrómetro digital DT321S mara BRIXCO durante 30 min. Lo anterior, para determinar el flux másico permeado de vapor de agua a través de la membrana.

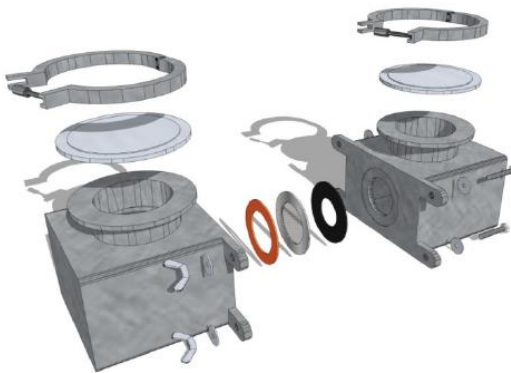


Figura 5. Montaje prueba de permeabilidad de vapor de agua. Fuente: Gutiérrez y Morales, 2013.

- Presión de intrusión: La presión de intrusión se define como la presión a la cual el líquido pasa a través de los poros de una membrana con características hidrófobas (Saffarini *et al.*, 2012). En la Figura 5 se presenta el montaje empleado. Agua destilada es alimentada al módulo membranario desde el tanque de alimentación con ayuda de nitrógeno, el cual ejerce presión sobre el líquido. La presión ejercida se determinó con un manómetro y se graduó por medio de una válvula conectada a la bala de nitrógeno. En el montaje se emplearon presiones no superiores a 1,3 bar debido a factores de seguridad.

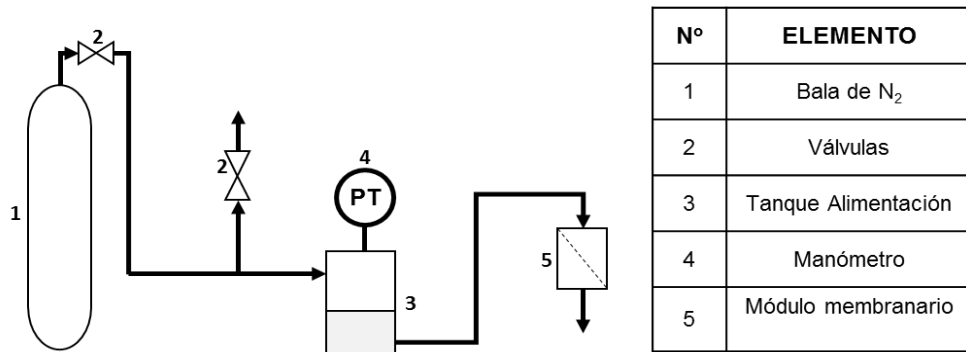


Figura 6. Montaje prueba presión de intrusión. Fuente: Autor.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 DIAGRAMA DE FASES DE LA MEZCLA LDPE-ACEITE DE PALMA

El diagrama de fases obtenido para la mezcla LDPE-Aceite de Palma (AP) se muestra en la Figura 7 (desviaciones incluidas). En este diagrama se muestra la curva binodal ubicada encima de la curva de cristalización. Esto implica una interacción polímero-solvente tipo débil y por tanto ocurre una separación de fases Líquido-Líquido previo a la cristalización del polímero. Teniendo en cuenta lo anterior, se concluye que las membranas presentarán estructuras porosas de forma celular dentro del rango de concentración de polímero estudiado (20-80% (p/p)) (Song *et al.*, 2012) (Liu *et al.*, 2011).

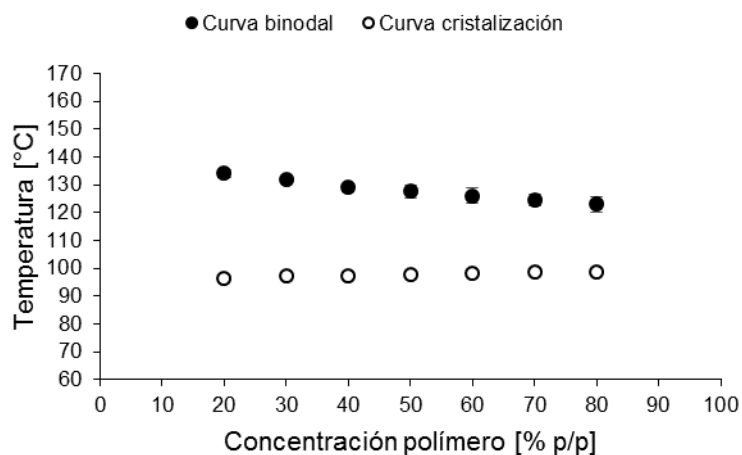


Figura 7. Diagrama de fases de la mezcla LDPE-aceite de palma. Fuente: Autor.

En la Figura 8 se muestran las curvas binodal y de cristalización de la mezcla LDPE-AP en conjunto con las correspondientes a las soluciones polietileno de alta densidad (HDPE)-Aceite de Soya (AS) y HDPE-dioctil ftalato (DOP) reportadas por Jeon y Kim (2007).

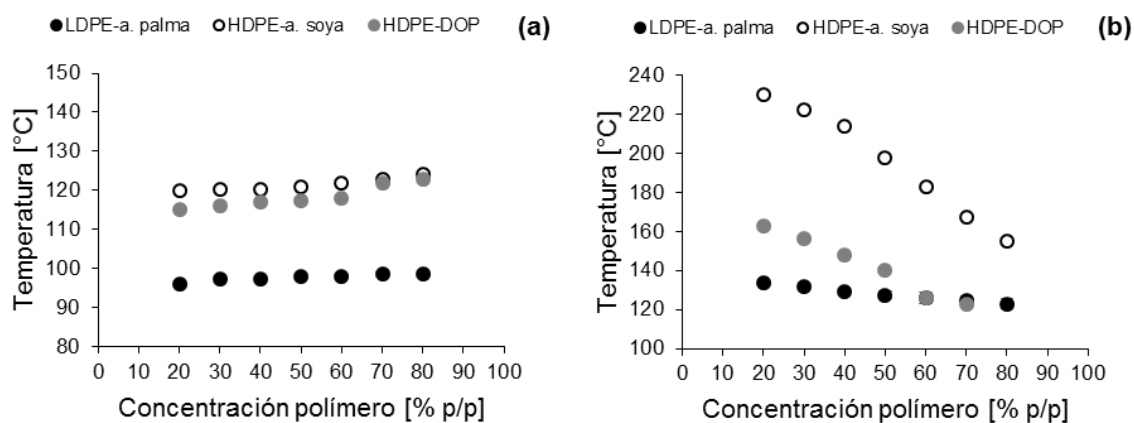


Figura 8. Curvas de cristalización (a) y curvas binodal (b) de las mezclas LDPE-AP elaboradas en este trabajo y de HDPE-AS y HDPE-DOP reportadas por Jeon y Kim (2007). Fuente: Autor.

Las curvas de cristalización para las tres mezclas presentan la misma tendencia con el aumento de la concentración de polímero (Figura 8 (a)). Sin embargo, la curva de cristalización correspondiente a la mezcla LDPE-AP se ubica por debajo (~ 23 °C) de las correspondientes a las mezclas HDPE-AS y HDPE-DOP, las cuales se encuentran muy cercanas entre sí. Lo anterior se debe a diferencias entre los pesos moleculares de los polímeros utilizados (factor asociado con la densidad del polímero) (LDPE = 42 500; HDPE= 150 000). Entre mayor sea el peso molecular, mayor será su punto de fusión. Por ende, los valores en los puntos de cristalización de la mezcla serán mayores (Primo, 1996) (Matsuyama *et al.*, 2003).

En cuanto a las curvas binodal (Figura 8 (b)), éstas muestran la misma tendencia (disminución) con el aumento de la concentración de polímero. Pero igualmente hay diferencias en los valores correspondientes a cada mezcla, en especial para la mezcla HDPE-AS. Adicionalmente, la curva binodal de la mezcla LDPE-AP presenta una reducción en los puntos de nube (del 1%) con el aumento de la concentración de polímero; reducción menor a la registrada para las mezclas HDPE-AS (6%) y HDPE-DOP (5%). Estas diferencias pueden atribuirse en primer lugar al solvente utilizado, ya que éste influye en la estructura y tamaño de poro de la membrana de acuerdo a su afinidad con el polímero (Song *et al.*, 2012). Y en

segundo lugar al peso molecular del polímero, ya que un mayor peso molecular implica el uso de mayores temperaturas para que el polímero se homogenice con determinado solvente (aumento en los puntos de nube) (Matsuyama *et al.*, 2002) (Matsuyama *et al.*, 2003).

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede concluir que las membranas elaboradas en este proyecto tendrán tamaños de poro menores respecto a las mezclas estudiadas por Jeon y Kim (2007). Esto ocurre por presentar menor separación entre las curvas binodal y de cristalización, lo cual involucra menor tiempo para el crecimiento de poros a condiciones de concentración de polímero y de coagulación constantes (Zhang *et al.*, 2008).

3.2 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL POLÍMERO, CONCENTRACIÓN INICIAL DE POLÍMERO Y TEMPERATURA DEL BAÑO DE COAGULACIÓN EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA MEMBRANA

Las Figuras 9 y 10 muestran las imágenes MEB tomadas a la sección transversal de las membranas elaboradas bajo las especificaciones descritas en la sección 2.1.3. En estas imágenes, se puede observar que las membranas elaboradas presentan una estructura porosa tipo celular que se extiende a lo ancho de la sección transversal (Figura 9).

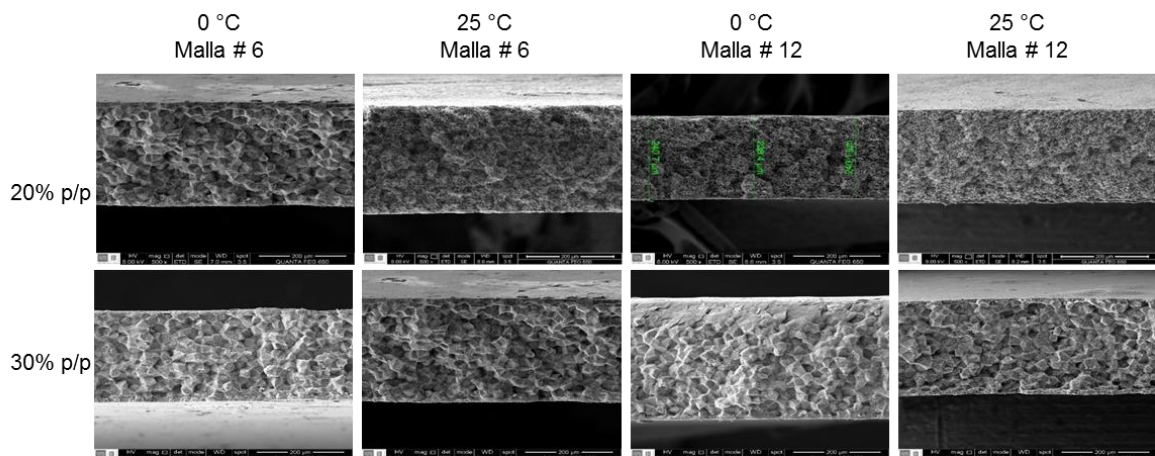


Figura 9. Imágenes MEB sección transversal membranas elaboradas en este proyecto. 500x. Fuente: Autor.

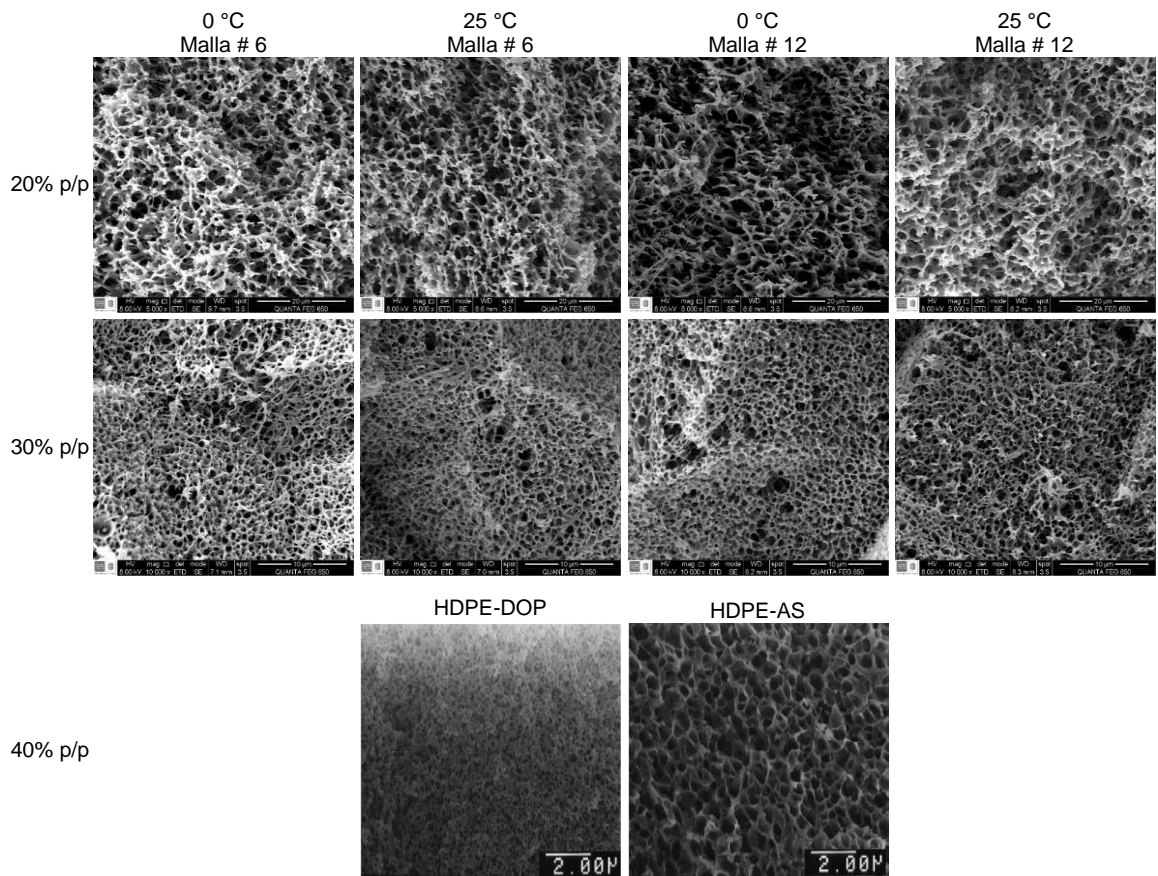


Figura 10. Imágenes MEB sección transversal membranas elaboradas en este proyecto y membranas elaboradas a partir de mezclas HDPE-DOP y HDPE-AS de concentración de polímero del 40% p/p y velocidad de enfriamiento de 20 °C/min reportadas por Jeon y Kim (2007). Membranas 20% (p/p) 5 000x. Membranas 30% (p/p) 10 000x. Fuente: Autor.

En la anterior figura también se muestran imágenes de la sección transversal de membranas obtenidas a partir de las mezclas polietileno de alta densidad (HDPE)-Aceite de Soya (AS) y HDPE- di-octil ftalato (DOP) de 40% p/p de polímero, reportadas por Jeon y Kim (2007). En estas imágenes se puede apreciar el mismo tipo de estructura obtenido para las membranas elaboradas en este proyecto (estructura celular). Lo anterior se debe a que el punto de nube se ubica por encima del respectivo punto de cristalización para ambas mezclas en la concentración de polímero usada (40% p/p) (interacción débil), dando como resultado estructuras con estas características (Song *et al.*, 2012).

En vista que Jeon y Kim (2007) no reportaron membranas utilizando las mismas composiciones empleadas en este proyecto ni condiciones de coagulación iguales, no es posible realizar una comparación exhaustiva (imágenes MEB) del tamaño de poro de dichas membranas con las elaboradas en este proyecto. Pero observando las imágenes y teniendo en cuenta el aumento para cada una de ellas, se puede decir que éstas tendrían un mayor tamaño de poro. Lo que confirma lo enunciado anteriormente en la literatura (a mayor separación de las curvas binodal y de cristalización, mayor tamaño de poro) (Zhang *et al.*, 2008).

En la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos de tamaño de poro para las variables estudiadas. De estos resultados, se puede apreciar una disminución del tamaño de poro (2,7 veces) con el incremento de la concentración de polímero en la mezcla del 20 al 30% (p/p); disminución que puede observarse también en las imágenes MEB (ver Figura 10).

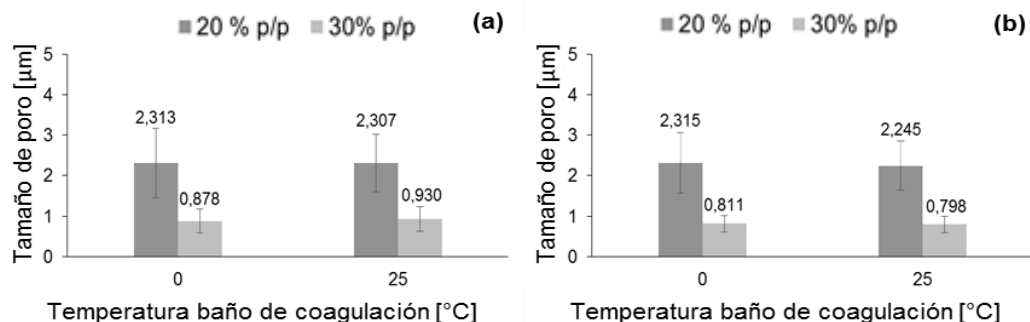


Figura 11. Tamaño de poro promedio de membrana vs. Temperatura baño de coagulación. (a) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #6. (b) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #12. Fuente: Autor.

Lo anterior se debe a que de acuerdo al diagrama de fases obtenido, a medida que aumenta la concentración de polímero en la mezcla (de 20 a 30% p/p de LDPE), la separación entre las curvas binodal y de cristalización se hace más pequeña (reducción del 8,2%). Esto implica una reducción en el tiempo para la separación de fases y por tanto un menor tamaño de poro bajo condiciones de coagulación constantes (Zhang *et al.*, 2008).

Este efecto fue reportado previamente por Zhang *et al.* (2008), los cuales encontraron una reducción del tamaño de poro (1,1 veces) con el aumento de la concentración de polímero de 30 a 40 % (p/p); reducción 2,5 veces menor a la encontrada en este proyecto. Esta diferencia se atribuye a que la separación entre las curvas binodal y de cristalización para Zhang *et al.* (2008) se reduce un 0,5% con el aumento de la concentración de polímero de 30 a 40% (p/p) (valor 16 veces menor al encontrado en este proyecto). Entre menos sea esta reducción, menor será el cambio en el tiempo de la separación de las fases y por tanto la disminución del tamaño de poro será menor (Roh *et al.*, 2012).

Adicionalmente, no se aprecia una influencia ni del tamaño de partícula ni de la temperatura del baño de coagulación en el tamaño de poro. En cuanto al efecto del tamaño de partícula, este efecto pudo anularse al trabajar con un tiempo suficiente para homogenizar bien la mezcla. En cuanto al efecto de la temperatura del baño de coagulación, ésta no mostró influencia bajo las condiciones evaluadas (0 y 25 °C), lo cual implica tiempos semejantes para el crecimiento de poros, y por tanto diámetros de poro similares.

Frente a esto, Wu *et al.* (2012) y Liang *et al.* (2013) reportaron un incremento del tamaño de poro (de 1,7 a 1,9 y de 1,3 a 2,1 μm respectivamente) al aumentar la temperatura del baño de coagulación (de 4 a 30 °C para ambos estudios); el primero considerado insignificante, mientras el segundo considerado significativo.

Acorde a lo reportado en la literatura, el efecto mencionado anteriormente se debe a que una menor temperatura implica un mayor choque térmico, disminuyendo así el tiempo para el crecimiento de poros (Matsuyama *et al.*, 1998) (Zhang *et al.*, 2008) (Liang *et al.*, 2013).

Cabe mencionar que estos estudios difieren en el material usado para la elaboración de las membranas (poloacrilonitrilo (Wu *et al.*, 2012) y fluoruro de polivinildeno (Liang *et al.*, 2013)). Teniendo en cuenta esto, el cambio en el

tamaño de poro a partir de la variación en la temperatura del baño de coagulación puede asociarse al material empleado.

En la Figura 12 se muestran los resultados obtenidos del espesor de membrana para las variables estudiadas. De estos resultados no se logra identificar una influencia clara de las variables estudiadas sobre el espesor de la membrana. Solo se observa influencia del espesor en función de la concentración de polímero para las membranas elaboradas con polímero malla #6 y temperatura de coagulación de 0 °C. No se ha encontrado información que permita concluir sobre este comportamiento.

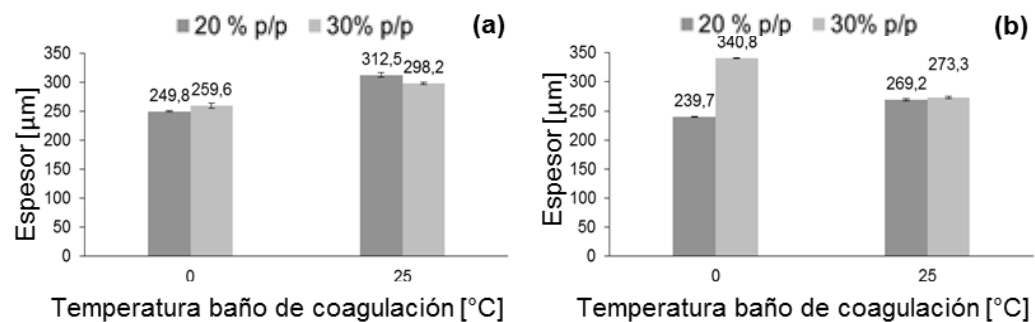


Figura 12. Espesor de membrana vs. Temperatura baño de coagulación. (a) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #6. (b) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #12. Fuente: Autor.

En la Figura 13 se presentan los resultados obtenidos para el flux de vapor de agua permeado por la membrana para las variables estudiadas. De esta figura, se evidencia una reducción del flux de vapor de agua (1,2 veces) con el aumento de la concentración de polímero. Lo anterior se debe a que una mayor concentración de polímero en la mezcla implica un menor volumen ocupado por el solvente en la membrana, el cual una vez extraído genera poros de menor tamaño (y posiblemente membranas con menor porosidad). Esto aumenta la resistencia al flujo y con ello una disminución de la permeabilidad (Park y Kim, 2014).

Esto es confirmado por Roh *et al.* (2012) y Park y Kim (2014) empleando aire como fluido a permear. Adicionalmente, encontraron una relación directa entre la permeabilidad de aire y la porosidad de la membrana.

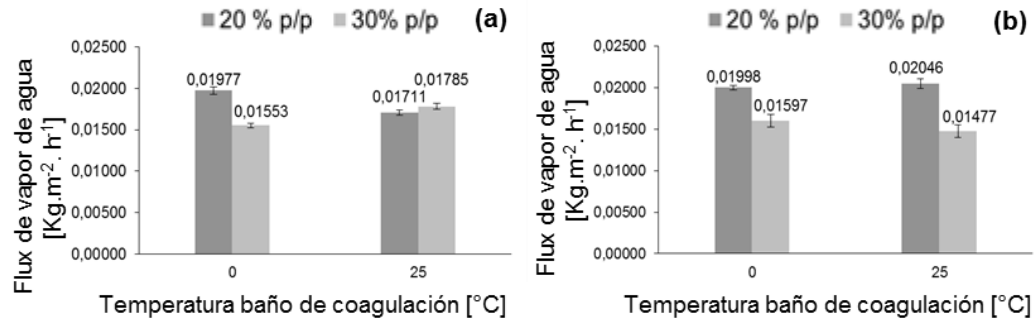


Figura 13. Flux de vapor de agua permeado a través de la membrana vs. Temperatura baño de coagulación. (a) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #6. (b) Membranas elaboradas a partir de polímero malla #12. Fuente: Autor.

Además, no se evidenció una influencia del tamaño de partícula del polímero ni de la temperatura del baño de coagulación en el flux de vapor de agua permeado. En cuanto al primero, al igual que su efecto en el tamaño de poro, éste pudo anularse por emplear un tiempo suficiente para homogenizar la mezcla. En cuanto al segundo, este efecto puede atribuirse a que el volumen ocupado por el solvente en la membrana se mantiene constante (espacio en el cual se forman los poros), haciendo que el paso de vapor de agua a través de la membrana no se vea afectado. Anteriormente se observó que estas variables no afectaban ni el diámetro de poro ni el espesor de la membrana; parámetros que inciden directamente sobre la permeabilidad de ellas.

En cuanto a la prueba de presión de intrusión, se encontró que una vez alcanzada la presión máxima utilizada (1,3 bar), las membranas elaboradas con concentración de polímero del 30% (p/p) no permearon agua, mientras que las elaboradas con concentración de polímero del 20% (p/p) permearon aproximadamente a 1,1 bar. Lo anterior se debe a que la reducción en el tamaño de poro en la membrana aumenta la resistencia al paso de agua a través de ella

(Cui *et al.*, 2013). Por lo tanto, a menor tamaño de poro, se requerirá mayor presión de intrusión.

En relación a esto, Saffarini *et al.* (2012) determinaron presiones de intrusión a membranas comerciales de politetrafluoroetileno (PTFE) marca GORE® de 0,2 μm . Estas membranas presentaron valores 2,6 veces mayores a los obtenidos en este proyecto para membranas elaboradas a partir de mezclas de 20% p/p de polímero (tamaño de poro 2,3 μm). Esta diferencia se debe al efecto del tamaño de poro de la membrana en la presión de intrusión enunciado anteriormente.

3.3 APLICACIÓN DE LAS MEMBRANAS EN LA TÉCNICA DESTILACIÓN CON MEMBRANAS

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.2 se elaboraron membranas de composición de mezcla 30/70 (%p/p de LDPE), debido a que estas presentaron el tamaño de poro más cercano (0,8 μm) al correspondiente a membranas aplicadas en MD (0,2 y 0,45 μm) (Barón, 2012). La temperatura de baño de coagulación empleada fue de 25 °C.

Para estudiar el desempeño de las membranas elaboradas en la técnica de MD, se decidió concentrar soluciones acuosas de etanol y de jarabe de glucosa; soluciones tratadas previamente dentro de la línea de investigación en la cual se encuentra este proyecto.

Para el caso de soluciones acuosas de etanol, se empleó una concentración de etanol en la alimentación del 8,2% molar a 65 °C y se aplicó una presión de vacío de 0,18 atm. Para evaluar el desempeño de las membranas, se determinó el flux molar de etanol permeado, el flux molar total permeado y la concentración en el permeado.

En la Tabla 1 se presentan las condiciones de operación empleadas, y los valores de flux y factor de concentración obtenidos tanto en este proyecto en conjunto como los correspondientes a Barón (2012) en 2 h de experimentación. Al comparar dichos valores, se encuentra un flux molar de etanol y un flux molar total menores (3 y 5 veces respectivamente) y un factor de concentración 1,2 veces menor para este proyecto.

Tabla 1. Parámetros y resultados obtenidos en la concentración de soluciones acuosas de etanol determinados en este proyecto junto con los reportados por Barón (2012). Tiempo de experimentación 2h. Fuente: Autor.

Parámetros	Presente proyecto	Barón (2012)
Membrana empleada	LDPE $D_{\text{poro}}=0,8 \mu\text{m}$ Espesor: $286 \mu\text{m}$	Politetrafluoroetileno (PTFE) $D_{\text{poro}}=0,45 \mu\text{m}$ Espesor: $220 \mu\text{m}$
Fracción molar alimentación [%]	8,20	4,16
Temperatura solución [°C]	65	50
Presión vacío [atm]	0,18	0,20
Flux molar etanol [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	0,0113	0,0349
Flux molar total [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	0,0667	0,3349
Factor concentración	2,1	2,5

Cabe mencionar, que en este proyecto se emplearon membranas con mayor tamaño de poro, mayor temperatura de la solución y menor presión de vacío que los reportados por Barón (2012); condiciones que favorecerían el flux permeado (Benavidez y Guevara, 2010). Sin embargo, estos resultados de flux obtenidos se atribuyen a que las membranas de LDPE elaboradas en el presente proyecto poseen mayor espesor y además pueden presentar menor porosidad que las de PTFE; factores que aumentan la resistencia al flujo de etanol y de agua a través de la membrana (Benavidez y Guevara, 2010).

Por otro lado, la obtención de un factor de concentración menor al reportado por Barón (2012) se atribuye al uso de una membrana con mayor tamaño de poro y una mayor temperatura en la solución, ya que son factores que favorecen el flux de agua a través de la membrana, y por tanto reducen la concentración en el permeado (Benavidez y Guevara, 2010).

Para el caso de soluciones acuosas de jarabe de glucosa, se empleó una concentración inicial en la alimentación de 10°Brix, a una temperatura de 65 °C y se empleó una presión de vacío de 0,18 atm. Para cuantificar el desempeño de las membranas, se determinó el flux total de agua permeado y la concentración final de la solución.

Las membranas permearon en promedio un flux total de agua de 0,0508 mol.m².s¹ en 2 h de experimentación. Igualmente, este valor bajo de flux puede atribuirse a las características de las membranas elaboradas (espesor y porosidad principalmente), las cuales aumentan la resistencia al flujo a través de ésta (Benavidez y Guevara, 2010). Adicionalmente, cabe mencionar que al final de la prueba se pudo observar la formación de una capa sobre la superficie de las membranas, lo cual implica un posible taponamiento de los poros, factor que reduce igualmente la permeabilidad de las membranas. Este fenómeno fue también reportado por Barón (2012) al trabajar con caldos de fermentación.

3.4 COSTOS POR ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE LDPE

A modo de ejercicio, se quiso estimar el precio por membrana de LDPE fabricada. Para determinar dicho costo, se tuvieron en cuenta los costos de los insumos empleados en la fabricación (polímero, solvente, agente extractor), los costos energéticos por parte de los equipos empleados y los costos de mano de obra.

Para la fabricación de una membrana de dimensiones 200 X 150 mm se requieren 60 g de LDPE, 140 g de aceite de palma y 500 ml de n-hexano. Las cantidades

anteriores representan un costo de \$300 COP, \$478 COP y \$16 875 COP respectivamente, para un total de \$17 653 COP.

Adicionalmente, para la elaboración de 4 membranas se consumieron 18,7 kWh de energía por parte de los equipos empleados. Por tanto, el consumo energético para elaborar una membrana es de 4,7 kWh, los cuales representan un costo de \$1 238 COP.

El costo por mano de obra se estableció a partir del tiempo empleado en la elaboración de una membrana y el valor correspondiente a una hora de trabajo de un profesional. Cabe mencionar que 4 membranas son fabricadas en 15 h (sin contar tiempo de extracción del solvente y posterior secado de la membrana). Este tiempo representa un costo por mano de obra de \$100 000 COP, por lo que el costo por mano de obra para elaborar una membrana es de \$25 025 COP.

Con base en lo anterior, el costo por fabricación de una membrana de LDPE es de \$43 916 COP. De esta se pueden obtener un máximo de 5 membranas circulares de 50 mm de diámetro (la lámina no se aprovecha en su totalidad por la presencia de defectos), por tanto el costo por mm² de membrana es de \$4,47 COP. En el mercado se pueden encontrar paquetes de 50 membranas circulares de polipropileno de 47 mm de diámetro (0,2 μm y 0,45 μm de tamaño de poro) que tienen un costo por paquete de \$348 000 COP, lo cual representa un costo de \$1,09 COP por mm² de membrana.

Teniendo en cuenta lo anterior, las membranas de LDPE elaboradas en este trabajo son 4,1 veces más costosas que las membranas comerciales. Estos costos elevados se deben a la baja producción de membranas (proceso a escala laboratorio) relacionada con los tiempos de producción de aproximadamente 15 h, lo cual implica un incremento en los costos de mano de obra y de consumo energético.

4. CONCLUSIONES

Se estudió el uso del aceite de palma como solvente para la elaboración de membranas de LDPE aplicando el método TIPS, el cual no ha sido reportado en la literatura hasta el momento. En dicho estudio, se construyó el diagrama de fases de la mezcla LDPE-AP, por medio del cual se determinó el mecanismo de separación de fases. De este modo, se predijo el tipo de estructura (estructura celular) de las membranas elaboradas (verificada por MEB).

Se diseñó y se puso en funcionamiento un montaje para la elaboración de membranas planas (200 x 150 mm), estableciéndose un protocolo para su elaboración por el método TIPS. Las membranas elaboradas presentaron espesores menores a 400 μm y diámetros de poro entre 2,3 y 0,8 μm . Igualmente, se encontró un costo para las membranas fabricadas en este proyecto 4,1 veces mayor al de las membranas comerciales debido a su fabricación a escala laboratorio.

Los estudios de microscopía, de permeabilidad de vapor de agua y de presión de intrusión realizados a las membranas de LDPE arrojaron resultados que evidencian la influencia de la concentración de polímero en el tamaño de poro, el flux de vapor de agua permeado y la presión de intrusión de agua, respectivamente. Con el aumento de la concentración de polímero en la mezcla, el tamaño de poro y el flux de vapor de agua permeado disminuyen (2,7 y 1,2 veces respectivamente), mientras que el valor de presión de intrusión aumenta (>1,2 veces).

Se evaluó el desempeño de las membranas elaboradas para la separación de etanol de soluciones acuosas de etanol y de agua de jarabes de glucosa por medio de la técnica MD. Al trabajar con soluciones etanol-agua, las membranas permearon en promedio 0,0667 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y presentaron un factor de concentración de 2,1. Al trabajar con soluciones de jarabe de glucosa-agua, éstas permearon en promedio 0,0508 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Estos valores bajos de permeabilidad están asociados al espesor y a la porosidad de las membranas, características que aumentan la resistencia al flujo a través de ellas.

5. RECOMENDACIONES

Es necesario realizar una caracterización más completa (porosidad y distribución de diámetros de poros) a las membranas elaboradas para comprender los fenómenos que se llevan a cabo durante la elaboración de las membranas por el método TIPS y de esta manera mejorar el proceso de elaboración.

Para mejorar el desempeño de las membranas en la técnica de destilación con membranas, se sugiere trabajar en la obtención de membranas con mayor porosidad y menor espesor.

Se recomienda realizar estudios acerca del tiempo de homogenización de la mezcla polímero-solvente con el fin de optimizar los tiempos de elaboración de membranas y reducir los costos de producción.

BIBLIOGRAFÍA

AL-ASHEH, S. BANAT, F. QTAISHAT, M. AL-KHATEEB, M. (2006). *Concentration of sucrose solutions via vacuum membrane distillation*. Desalination 195. Pp. 60–68.

ALKHUDHIRI, Abdullah. DARWISH, Naif. HILAL, Nidal (2012). *Membrane distillation: A comprehensive review*. Desalination 287. Pp. 2–18.

ATKINSON, Paul M. LLOYD, Douglas R. (2000). *Anisotropic flat sheet membrane formation via TIPS: thermal effects*. Journal of Membrane Science 171. Pp. 1-18.

ATKINSON, Paul M. LLOYD, Douglas R. (2000). *Anisotropic flat sheet membrane formation via TIPS: atmospheric convection and polymer molecular weight effects*. Journal of Membrane Science 175. Pp. 225–238.

BAKER, R. W. (2004). *Membrane technology and Applications*, segunda edición. UK: John Wiley & Sons Ltd.

BARÓN, Fredy (2012). “*Estudio del método de Destilación Membranaria al vacío para la extracción de etanol a partir de soluciones acuosas*”. Director: Carlos Jesús Muvdi Nova, Ph.D. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, Colombia.

BENAVIDES, Omar. GUEVARA, César (2010). “*Planteamiento de un modelo matemático para la transferencia de masa en el proceso de concentración de etanol utilizando Destilación con Membranas*”. Director: Carlos Jesús Muvdi Nova, Ph.D. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, Colombia.

BOVE-AG, *Plásticos mecanizables* [en línea]. <<http://www.plasticos-mecanizables.com/>>.

CAPLAN, Michael R. CHIANG, Chung-Yuan. LLOYD, Douglas R. YEN, Larry Y. (1997). *Formation of microporous Teflon® PFA membranes via thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 130. Pp. 219-237.

CUI, Zhaoliang. HASSANKIADEH, Naser Tavajohi. LEE, Suk Young. LEE, Jong Myung. WOO, Kyung Taek. SANGUINETI, Aldo. ARCELLA, Vincenzo. LEE Young Moo (2013). *Poly(vinylidene fluoride) membrane preparation with an environmental diluent via thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 444. Pp. 223–236.

DAO, T.D. MERICQ, J.P. LABORIE, S. CABASSUD, C. (2013). *A new method for permeability measurement of hydrophobic membranes in Vacuum Membrane Distillation process*. Water Research 47. Pp. 2096-2104.

ECOPETROL, *Ecopetrol ‘estira’ el mercado ástico* [en línea]. http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera119/rev_mercadeo.htm

ELYASHEVICH, G.K. OLIFIRENKO, A.S. PIMENOV, A.V. (2005). *Micro and nanofiltration membranes on the base of porous polyethylene films*. Desalination 184. Pp. 273–279.

FEDEPALMA [en línea]. < <http://portal.fedepalma.org/pyr.htm>>.

GOZÁLVEZ ZAFRILLA, José Marcial (1998). *“Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para ósmosis inversa y nanofiltración mediante el método de inversión de fase”*. Director: Dr. Jaime Lora García. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, España.

GU, Minghao. ZHANG, Jun. ZHANG, Xiaolin. WANG. TAO, Haijun. GE, Litian (2006). *Formation of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation*. Desalination 392. Pp.160–167.

GUNSTONE, Frank D (2002). *Vegetable oils in food technology. Composition, Properties and Uses*, primera edición. UK: Blackwell Publishing Ltd.

GUTIÉRREZ, Martha. MORALES, Diego (2013). “*Síntesis y caracterización de membranas híbridas a partir de quitosan, polivinil alcohol y sílice para aplicación en deshidratación de gases*”. Director: Arlex Chaves Guerrero, Ph.D. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, Colombia.

JEON, M.Y. KIM, C.K. (2007). *Phase behavior of polymer/diluent/diluent mixtures and their application to control microporous membrane structure*. Journal of Membrane Science 300. Pp. 172–181.

KIM, Jae-Jin. HWANG, Jeong Rim. KIM, Un Young. KIM, Sung Soo (1995). *Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes*. Journal of Membrane Science 108. Pp. 25-36.

LAWSON, Kevin W. LLOYD, Douglas R. (1997). *Membrane distillation Review*. Journal of Membrane Science 124. Pp. 1-25.

LIANG, Hong-Qing. WU, Qing-Yun. WAN, Ling-Shu. HUANG, Xiao-Jun. XU, Zhi-Kang (2013). *Polar polymer membranes via thermally induced phase separation using a universal crystallizable diluent*. Journal of Membrane Science 446. Pp. 482–491.

LIN, Y.K. CHEN, G. YANG, J. WANG, X.L. (2009). *Formation of isotactic polypropylene membranes with bicontinuous structure and good strength via thermally induced phase separation method*. Desalination 236. Pp. 8–15.

LIU, Sijun. ZHOU, Chixing. YU, Wei (2011). *Phase separation and structure control in ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane*. Journal of Membrane Science 379. Pp. 268– 278.

MATSUYAMA, Hideto. BERGHMANS, Stephane. BATARSEH, Melanie. LLOYD, Douglas (1998). *Effects of thermal history on anisotropic and asymmetric membranes formed by thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 142. Pp. 27-42.

MATSUYAMA, Hideto. BERGHMANS, Stephane. LLOYD, Douglas (1999). *Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation*. Polymer 40. Pp. 2289–2301.

MATSUYAMA, Hideto. KIM, Myung-man. LLOYD, Douglas R. (2002). *Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 204. Pp. 413–419.

MATSUYAMA, Hideto. MAKI, Taisuke. TERAMOTO, Masaaki. ASANO, Kouichi (2002). *Effect of polypropylene molecular weight on porous membrane formation by thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 204. Pp. 323–328.

MATSUYAMA, Hideto. OKAFUJI, Hajime. MAKIB, Taisuke. TERAMOTO, Masaaki. KUBOTA, Noboru (2003). *Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 223. Pp. 119–126.

MOHAMMADI, T. AKBARABADI, M. (2005). *Separation of ethylene glycol solution by vacuum membrane distillation (VMD)*. Desalination 181. Pp. 35-41.

MULDER, Marcel (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*, segunda edición. Holanda: Kluwer Academic Publishers.

PALACIO, Laura (1998). “*Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*”. Director: Dr. Pedro Prádanos. Universidad de Valladolid, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, España.

PARK, Mi Jung. KIM, C. K. (2014). *Fabrication of polyethylene microporous membranes using triethylolpropane tris(2-ethylhexanoate) as a novel diluent by a thermally induced phase separation process*. Journal of Membrane Science 449. Pp. 127–135.

PINNAU, Ingo. FREEMAN, Benny D (2000). *Membrane Formation and Modification*, primera edición. Estados Unidos: American Chemical Society.

PORTER, Marck C. (1990). *Handbook of Industrial Membrane Technology*, primera edición. Estados Unidos: Noyes Publications.

PRIMO, Eduardo (1996). *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria Tomo I*, primera edición. España: Editorial Reverté S.A.

ROH, S.C. PARK, M.J. YOO, S.H. KIM, C.K. (2012). *Changes in microporous structure of polyethylene membrane fabricated from PE/PTMG/paraffin ternary mixtures*. Journal of Membrane Science 411– 412.Pp. 201– 210.

SAFFARINI, Rasha. ARAFAT, Hassan. THOMAS, Rinku (2012). *Influence of pore structure on membrane wettability in membrane distillation*. The Sixth Jordan International Chemical Engineering Conference.

SA-NGUANRUKSA, Jintawat. RUJIRAVANIT, Ratana. SUPAPHOL, Pitt. TOKURA, Seiichi (2004). *Porous polyethylene membranes by template-leaching technique preparation and characterization*. Polymer Testing 23. Pp. 91-99.

SHANG, Mengxian. MATSUYAMA, Hideto. TERAMOTO, Masaaki. LLOYD, Douglas R. KUBOTA, Noboru (2003). *Preparation and membrane performance of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation*. Polymer 44. Pp. 7441–7447.

SONG, Zhenyu. XING, Minghao. ZHANG, Jing. LI, Baoan. WANG, Shichang (2012). *Determination of phase diagram of a ternary PVDF/c-BL/DOP system in TIPS process and its application in preparing hollow fiber membranes for membrane distillation*. Separation and Purification Technology 90. Pp. 221–230.

UNIVERSITY OF GUELPH. *Membrane Processing* [en línea].
<<http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/membrane.html>>

WU, Qing-Yun. WAN, Ling-Shu. XU, Zhi-Kang (2012). *Structure and performance of polyacrylonitrile membranes prepared via thermally induced phase separation*. Journal of Membrane Science 409– 410. Pp. 355– 364.

YAVE, Wilfredo. QUIJADA, Raúl. SERAFINI, Daniel. LLOYD, Douglas R. (2005). *Effect of the polypropylene type on polymer–diluent phase diagrams and membrane structure in membranes formed via the TIPS process: Part I. Metallocene and Ziegler–Natta polypropylenes*. Journal of Membrane Science 263. Pp. 146–153.

YIN, Jie. LV, Rui. ZHOU, Jing. DU, Qiang-guo. ZHONG, Wei (2007). *Preparation of EVOH microporous membranes via thermally induced phase separation using binary solvents*. Chinese Journal of Polymer Science 25. Pp. 379-386.

ZHANG, Heng. ZHOU, Jing. ZHANG, Xiali. WANG, Haitao. ZHONG, Wei. DU, Qiangguo (2008). *High density polyethylene-grafted-maleic anhydride low-k porous films prepared via thermally induced phase separation*. European Polymer Journal 44. Pp. 1095–1101.

ZHANG, Chunfang. BAI, Yunxiang. SUN, Yuping. GU, Jin. XU, Youyi (2010). *Preparation of hydrophilic HDPE porous membranes via thermally induced phase separation by blending of amphiphilic PE-b-PEG copolymer*. Journal of Membrane Science 365. Pp. 216–224.

ANEXOS

Anexo A. Destilación con membranas

La destilación con membranas (MD) es una técnica de separación con membranas combinada con la técnica de destilación tradicional en la cual los componentes de una solución son separados por medio de una membrana porosa (Mohammadi y Akbarabadi, 2005) (Song et al., 2012).

Esta técnica de separación utiliza como fuerza motriz la diferencia en la presión de vapor existente entre ambos lados de la membrana, de modo que las moléculas de vapor pasan a través de la membrana porosa, hidrófoba (Al-Asheh *et al.*, 2004) (Mohammadi y Akbarabadi, 2005) (Barón, 2012). Es importante señalar, que el carácter hidrófobo de la membrana evita el paso de la solución de alimentación (acuosa) a través de los poros de ésta, dando como resultado la formación de una interface líquido-vapor en la superficie de la membrana (Lawson y Lloyd, 1997) (Mohammadi y Akbarabadi, 2005) (Dao *et al.*, 2013).

Existe una variedad de métodos por medio de los cuales se puede inducir la diferencia en la presión de vapor a través de la membrana. Los métodos más comunes son los siguientes:

- Destilación con contacto directo (DCMD): es el método más simple y más usado (Dao *et al.*, 2013). En este método, el permeado es recuperado utilizando una fase líquida (Benavidez y Guevara, 2010) (Alkudhiri *et al.*, 2012).
- Destilación con “gap” de aire (AGMD): en este método, el permeado es recuperado por medio de una superficie fría localizada a cierta distancia de la membrana por el lado del permeado (“gap de aire”). De este modo, el vapor permeado pasa por el “gap” de aire para condensarse en la superficie fría (Alkudhiri *et al.*, 2012).
- Destilación con gas de arrastre (SGMD): este método emplea un gas inerte para arrastrar el vapor en el lado del permeado (Alkudhiri *et al.*, 2012).

- Destilación al vacío (VMD): en este método, el permeado es recuperado por medio de la aplicación de vacío en el lado del permeado (Alkudhiri *et al.*, 2012).

Anexo B. Protocolo de elaboración de membranas planas de LDPE

1. Pesar las cantidades conocidas de polímero y solvente.
2. Depositar la cantidad de solvente en el tanque de mezcla cuando el tanque se encuentre a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Una vez alcanzada una $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura determinada experimentalmente donde se obtienen soluciones homogéneas) depositar la cantidad de polímero conocida.
4. Homogenizar la mezcla durante 12 h (agitador helicoidal, 15 rpm) (La literatura reporta tiempos de 24 h (Kim *et al.*, 1995) (Matsuyama *et al.*, 1999) y 48 h (Atkinson y Lloyd, 2000) (Yave *et al.*, 2005) (Lin *et al.*, 2009)). (Experimentos realizados evidenciaron que tiempos mayores a 12 h generan membranas como malas características físicas).
5. Dejar en reposo la mezcla durante 2min para retirar el aire atrapado.
6. Levantar la placa selladora del montaje ($T_{\text{montaje}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) y depositar inmediatamente una cantidad de mezcla en el molde.
7. Cubrir la mezcla rápidamente con la placa selladora y aplicar presión sobre esta durante 5 min.
8. Retirar cuidadosamente el conjunto molde-placa selladora de la placa soporte y depositarlo en el baño de coagulación (agua) a temperatura conocida durante 2 min.
9. Retirar cuidadosamente la membrana y extraer el solvente con hexano (2 lavados de 250 ml de n-hexano durante 12 h c/u).
10. Secar la membrana en una estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h y almacenar en desecador.